

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-153733

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

B01D 53/94  
B01D 39/14  
B01J 23/42  
B01J 23/58  
B01J 23/63  
B01J 23/89  
B01J 29/74  
B01J 29/76  
B01J 35/02  
B01J 35/04  
B01J 35/10  
F01N 3/02  
F01N 3/22  
F01N 3/24  
F01N 3/28  
F02D 41/04  
F02D 41/14

(21)Application number : 2001-133085

(22)Date of filing : 27.04.2001

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(72)Inventor : AKAMA HIROSHI  
KANEKO HIROAKI  
ITO JUNJI  
KAMIJO MOTOHISA

(30)Priority

Priority number : 2000273771

Priority date : 08.09.2000

Priority country : JP

(54) EXHAUST GAS CLEANING SYSTEM AND EXHAUST EMISSION CONTROL METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas cleaning system and an exhaust emission control method, which can highly efficiently clean five components consisting of NO<sub>x</sub>, HC, CO, and PM (SOF, soot) simultaneously under an exhaust condition in which a low temperature exhaust condition of  $\leq 200^{\circ}$  C is used frequently, and keep a high cleaning capacity for a long time.

SOLUTION: A function for adsorbing and oxidizing SOF in exhaust gas, a means for adsorbing NO<sub>x</sub> when the temperature of the exhaust gas is  $\leq 200^{\circ}$  C, and a flow through type monolithic catalyst having a function for allowing dry yeast to pass through are arranged on the upstream side of an exhaust gas flow passage. A filter catalyst having functions for catching the dry yeast and oxidizing HCs, Co and NO is arranged on the downstream side of the monolithic catalyst.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-153733

(P2002-153733A)

(43) 公開日 平成14年 5 月28日 (2002. 5. 28)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号 | F I           | テ-マコ-ト* (参考)      |
|--------------------------------------|------|---------------|-------------------|
| B 0 1 D 53/94                        |      | B 0 1 D 39/14 | B 3 G 0 9 0       |
| 39/14                                |      | B 0 1 J 23/42 | A 3 G 0 9 1       |
| B 0 1 J 23/42                        |      | 23/58         | A 3 G 3 0 1       |
| 23/58                                |      | 23/89         | Z A B A 4 D 0 1 9 |
| 23/63                                |      | 29/74         | A 4 D 0 4 8       |
| 審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 13 頁) 最終頁に続く |      |               |                   |

(21) 出願番号 特願2001-133085(P2001-133085)

(22) 出願日 平成13年 4 月27日 (2001. 4. 27)

(31) 優先権主張番号 特願2000-273771(P2000-273771)

(32) 優先日 平成12年 9 月 8 日 (2000. 9. 8)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

(72) 発明者 赤間 弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 金子 浩昭

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(74) 代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化システム及び排気浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 200℃以下の低排温条件の頻度が高い排気条件下で、NO<sub>x</sub>、HC、CO及びPM (SOF、スート) の5つの成分を同時に、しかも高効率で浄化でき、かつ長時間に渡って高い浄化性能を維持できる排気ガス浄化システム及び排気浄化方法を提供すること。

【解決手段】 排気ガス流路の上流側に、排気ガス中のSOFを吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が200℃以下のときにNO<sub>x</sub>を吸着する手段と、ドライスートを通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、その触媒の下流側に、上記ドライスートを捕捉し、かつHC類、CO及びNOを酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気ガス流路の上流側に、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が200℃以下のときに窒素酸化物を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、

その触媒の下流側に、上記炭素粒子を捕捉し、かつ炭化水素類、一酸化炭素及び一酸化窒素を酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成ることを特徴とする排気ガス浄化システム。

【請求項2】 上記フロースルー型モノリス触媒が、比表面積が250m<sup>2</sup>/g以上かつ平均細孔径が1～10nmの耐火性無機酸化物に、白金を含有させて成るハニカム状触媒であることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化システム。

【請求項3】 上記フロースルー型モノリス触媒が、セリウム、ランタン、ジルコニウム、鉄、マグネシウム及びカリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属を含有して成ることを特徴とする請求項1及び2記載の排気ガス浄化システム。

【請求項4】 上記フロースルー型モノリス触媒が、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化するSO<sub>2</sub>吸着酸化部位と排気ガス温度が200℃以下のときに窒素酸化物を吸着するNO<sub>x</sub>吸着部位とを有し、該SO<sub>2</sub>吸着酸化部位を該NO<sub>x</sub>吸着部位の上流側に配設して成ることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項5】 排気ガスの空燃比A/Fが1.4未満であるときに、上記NO<sub>x</sub>吸着部位の入口近傍の排気ガスの水素比率を全還元剤成分に対して0.5以上となるように制御する水素比率制御手段を有することを特徴とする請求項4記載の排気ガス浄化システム。

【請求項6】 上記NO<sub>x</sub>吸着部位の排気上流側に上記水素比率制御手段として、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種以上の貴金属と、セリウムとを含有するH<sub>2</sub>供給触媒を配置したことを特徴とする請求項5記載の排気ガス浄化システム。

【請求項7】 上記H<sub>2</sub>供給触媒が、含有貴金属の60%以上をセリウムに担持して成ることを特徴とする請求項6記載の排気ガス浄化システム。

【請求項8】 上記H<sub>2</sub>供給触媒及びSO<sub>2</sub>吸着酸化部位を、モノリスハニカム担体上に一体配置して成ることを特徴とする請求項6又は7記載の排気ガス浄化システム。

【請求項9】 上記耐火性無機酸化物が、珪素、アルミニウム、チタン及びジルコニウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を含有することを特徴とする請求項2～8のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項10】 上記耐火性無機酸化物が、膨潤性層状

粘土鉱物及び／又はゼオライトを含有して成ることを特徴とする請求項2～9のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項11】 上記膨潤性層状粘土鉱物が、スメクタイト系粘土鉱物であることを特徴とする請求項10記載の排気ガス浄化システム。

【請求項12】 上記ゼオライトが、MFI型ゼオライト、ゼオライトβ、モルデナイト、USY及びフェリエライトから成る群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項10記載の排気ガス浄化システム。

【請求項13】 上記耐火性無機酸化物の平均細孔径が1～4nmであることを特徴とする請求項2～12のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項14】 上記フィルター触媒が、白金を含む触媒成分をフィルターに担持して成ることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化システム。

【請求項15】 上記フィルター触媒が、繊維状耐火性無機化合物を有し、該繊維状耐火性無機化合物が白金を含有することを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化システム。

【請求項16】 上記フィルター触媒が、セリウム、ランタン、ジルコニウム、鉄、マグネシウム及びカリウムから成る群より選ばれた少なくとも1つの金属を含有して成ることを特徴とする請求項14又は15記載の排気ガス浄化システム。

【請求項17】 上記フィルター触媒が、珪素、アルミニウム、チタン及びジルコニウムから成る群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物を含有することを特徴とする請求項14～16のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項18】 上記金属酸化物の平均粒子径が、0.05μm以下であって、該金属酸化物に白金成分を担持して成ることを特徴とする請求項14～17のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項19】 上記フロースルー型モノリス触媒の下流側に、炭化水素類を吸着するHC吸着触媒部位を配設して成ることを特徴とする請求項1～18のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項20】 上記HC吸着触媒部位を上記フィルター触媒より排気上流側及び／又は上記フィルター触媒上に配設して成ることを特徴とする請求項1～19のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項21】 上記フィルター触媒が、2段以上に分割され直列に配置されて成ることを特徴とする請求項1～20のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項22】 上記フィルター触媒が、排気上流側に繊維状耐火性無機化合物を配置し、その下流側に耐火性無機化合物の焼結体を配置して成ることを特徴とする請

求項 15～21 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 23】 請求項 1～13 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システムに配設されるフロースルー型モノリス触媒であって、

排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が 200℃以下のときに窒素酸化物を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有することを特徴とするフロースルー型モノリス触媒。

【請求項 24】 請求項 14～22 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システムに配設されるフィルター触媒であって、

上記炭素粒子を捕捉し、かつ炭化水素類、一酸化炭素及び一酸化窒素を酸化する機能を有することを特徴とするフィルター触媒。

【請求項 25】 請求項 1～22 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システムを用いた排気浄化方法であって、

内燃機関の運転中に、該内燃機関の出口近傍の排気ガスの空燃比 A/F を変動させることを特徴とする排気浄化方法。

【請求項 26】 上記空燃比 A/F を 14 以下に変動させることを特徴とする請求項 25 記載の排気浄化方法。

【請求項 27】 内燃機関への吸入空気量、燃料噴射タイミング、排気還流率、燃料噴射量、噴射圧力を調整して、排気ガスの空燃比 A/F を 14.7 未満にするとともに、上記 NO<sub>x</sub> 吸着部位の入口近傍の排気ガスの水素比率を全還元剤成分に対して 0.7 以上、排気ガスの温度を 500℃以上に制御することを特徴とする請求項 25 又は 26 記載の排気浄化方法。

【請求項 28】 上記排気ガスの温度制御を一定燃料消費量毎に行うことを特徴とする請求項 25～27 のいずれか 1 つの項に記載の排気浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化システム及び排気浄化方法に係り、更に詳細には、ディーゼル排気に代表される排気ガス中の有害 5 成分（NO<sub>x</sub>、HC、CO 及び PM（SOF 及び SOOT））を高効率で浄化する排気ガス浄化システム及び排気浄化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、燃費向上及び二酸化炭素排出量の削減の観点から、理論空燃比より高い空燃比でも運転するリーンバーンエンジンが普及してきている。特に、ディーゼルエンジンは、その低燃費のゆえに改めて注目されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ディーゼルエンジンの排ガス（以下、「ディーゼル排ガス」と

いう）は、理論空燃比近傍で運転する従来のガソリンエンジンの排ガスと比較して、酸素含有率が高いために、従来の三元触媒を用いた場合に窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）の浄化が不十分となるという課題がある。更に、ガソリンエンジンと比較して、排気温度が 50～100℃も低く、かつパーティキュレート（PM）分も含むため、従来型の触媒では排気の浄化が困難になっている。また更に、近年は、燃費向上が進み、排気の温度は一層低下する傾向にあり、特に、200℃以下の排気温度頻度が高くなっている。かかる状況から、ディーゼル排ガス中に含まれる有害成分を高効率で浄化できる高性能浄化システムが望まれている。

【0004】ディーゼルエンジン排気の浄化触媒としては、従来、白金をアルミナ等の無機担体材料に担持して成る酸化触媒が用いられているが、一酸化炭素（CO）と炭化水素（HC）の酸化浄化が主機能であり、PM中の可溶性有機化合物（SOF）分もある程度酸化浄化できるものの、固体粒子である炭素粒子（ドライスト）の浄化には有効ではない。また、特に 200℃以下の低温度排気条件における酸化能を高める目的で、活性触媒成分である白金（Pt）の担持量を増加させると、排温上昇時にサルフェートが多量に生成するといった悪影響も指摘されていた。

【0005】サルフェートの悪影響を抑制し、かつ有害成分を効率良く浄化する方法としては、S 成分の付着し難いチタニアをベースに貴金属成分を担持した触媒が提案されており（TOYOTA Technical Review Vol. 47, No2, P108-113（Nov. 1997）、特開平 10-180096 号公報）、Pt を担持したゼオライトを添加する効果の有効性も示されている。従来の提案では、Pt/ゼオライトが SOF 分を吸着し、150℃程度の比較的低温でも SOF を改質して燃焼性を高めると指摘している。

【0006】しかし、上記提案では SOF 成分を模擬した n-ヘキサデカンを用いたものであり、C 数が 20 以上の高沸点成分をも含む実ガスでの効果、さらにはドライスト（カーボン）の燃焼特性は不明である。したがって、上記提案でも 200℃以下の低排温度域において長時間使用した場合の有効性は明確とは言えない。また、上記レビューでは、NO<sub>x</sub> の還元浄化能に関して、車両モード走行時での浄化が確認されているが、必ずしも十分な浄化効率を得てはいない。さらに、ディーゼル排ガスを高効率で浄化するには、200℃以下の低排気温度域において、NO<sub>x</sub>、CO、HC 類に加え、PM 分を高効率で浄化できることが望まれる。

【0007】PM の除去には、フィルター技術が不可欠であり、コージェライトや炭化珪素から成る多孔質焼結体や繊維状フィルターが提案されている。上記繊維状フィルターの素材としては、アルミナやシリカ等各種材料からなるものも提案されている。自動車技術会 学術講

演会前刷集 No. 103-98 (1998年秋季大会)には炭化珪素繊維を用いたディーゼル・パーティキュレート・フィルター(DPF)が提案されているが、トラップしたPMを除去してフィルターを再生するためのヒーターが不可欠であり、複雑なシステムが必要であることから、小型乗用車には応用が困難である。

【0008】また、ヒーターを用いずにフィルターを再生する方法として、セラミック製フィルターの前段にPt系触媒を配置させることによって排ガス中のNOを酸化力の強いNO<sub>2</sub>に転化し、このNO<sub>2</sub>の酸化力を利用してフィルターにトラップしたPM分を燃焼する方法が提案されている(特開平1-318715, J. P.

Warren, et. al., "Effect on after-treatment on particulate matter when using the Continuously Regenerating Trap", ImechE 1998 S491/006, B. Carberry, et. al., "A focus on current and future particle after-treatment systems" ImechE 1998 S491/007)。この方法は、排気中の成分同士の反応を利用したもので、トラップしたPM分を連続的に燃焼することから、連続再生式トラップと呼ばれている。しかし、現状では、本法の適用条件には制限があり、適用範囲が限られている。

例えば、NOからNO<sub>2</sub>へ転化するための温度範囲は限られており、200℃以下の条件では困難である。また、PMを燃焼するために必要なNO<sub>2</sub>量の確保、排気中の含有Sによる被毒の問題がある。

【0009】更に、間欠的な熱制御によって捕集したPMを燃焼浄化する方法も提案されている。特開平7-189656号公報には、難燃性PMと良燃性PMを分離捕集することにより、フィルターの燃焼再生の効率を高めることが提案されているが、内燃機関の運転条件に応じて排気を切り換える複雑な方法であり、排気上流側の良燃性PM(SOF分の多いPM)トラップで発生する燃焼熱を下流側の難燃性PM(ドライスト分の多いPM)トラップの再生に活用するというものである。該公報における上流側の良燃性PMトラップは、例えば特開昭61-112716号公報等に提案されているウオームアップ用触媒と同様の役割を果たす、即ち、いわゆる酸化触媒を使ったものであるが、従来の酸化触媒ではSOF燃焼を優先的に燃焼させるための工夫が施されておらず、更には、スト分の付着に対しても考慮がなされていないために、低排温条件での長時間使用に絶えられないかは不明である。また、内燃機関の吸気絞り制御で排温上昇を行うという煩雑なシステムを併用する場合、上流側の酸化触媒機能付きトラップでの発熱で下流の難燃性PMを完全に燃焼させるための熱量が期待できるかと

いう問題に加え、触媒成分の熱劣化、吸気絞りの跳ね返りも懸念され、長時間の使用に耐えられるかは不明である。

【0010】また、特開平8-312331号公報には、同じく上流側に酸化触媒を設け、そこに燃料である軽油を供給、燃焼させることにより排気温度を上げ、下流側のフィルターのスートを燃焼させることが提案されている。この場合にも、触媒成分の熱劣化、燃料供給による燃費悪化等懸念事項が残る。

【0011】一方、自動車排ガス浄化以外の用途として、繊維状フィルターに各種触媒成分、ゼオライト等を担持したものが提案されている。例えば、特開平11-290624号公報には、繊維層が2層以上積層されるフィルター材に、酸化珪素、活性炭、ゼオライト、粘土等の機能性薬剤が挟持されるフィルターが提案されている。このなかで、機能性薬剤はパウダー状のものをフィルターに含ませて用いるが、その平均粒径は繊維層の平均目開き孔径より大きいものを用いる。このフィルターは、ポリプロピレン製であり、アンモニアガスの除去性能が調べられているが、自動車エンジンから排出されるパーティキュレートのような粒子の除去、連続的再生に関しては考慮されておらず、耐熱性、パーティキュレートトラップ特性及び燃焼特性は不明である。

【0012】また、特開平10-290921号公報には繊維性セラミックシートをコルゲート加工したものに、ゼオライト、マンガン(Mn)、銅(Cu)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)等を担持した脱臭触媒フィルターが提案されているが、粒子の除去、連続的再生に関しては考慮されておらず、自動車エンジンの排気に対する適用性は不明である。

【0013】上述のように、ディーゼル排気条件、特に温度が200℃以下になる頻度が多い排気条件下では、NO<sub>x</sub>浄化が困難であり、また、従来の酸化触媒では、HC、COの酸化浄化が不十分になるという課題がある。更に、フィルターあるいは触媒成分を組み合わせたフィルターを使用する場合、内燃機関の吸気絞り制御、加熱ヒーター等複雑なシステムが必要であったり、酸化触媒と組み合わせる連続再生法でも走行モード条件全てにおいてPM燃焼反応が可能ではなく、特に200℃以下の低排温条件ではPMが燃えず、フィルターが目詰まりを起こす等の課題がある。また、NO<sub>x</sub>、HC、CO及びPM(SOF、スート)の個別成分に対する各種の除去・浄化技術は、数多く提案されているが、該5成分を同時に高効率浄化できる、いわゆる5-way排気浄化システムは実用化されていない。

【0014】本発明は、このような従来技術に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、200℃以下の低排温条件の頻度が高い排気条件下で、NO<sub>x</sub>、HC、CO及びPM(SOF、スート)の5つの成分を同時に、しかも高効率で浄化でき、かつ長時間に渡って

高い浄化性能を維持できる排気ガス浄化システム及び排気浄化方法を提供することにある。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、排気ガス中のSO<sub>2</sub>分とドライスート分とを分離し、ドライスート分を処理するNO<sub>2</sub>の利用率を高めることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。また、本発明者らは、濾過機能を有する構造体を設置し、内燃機関の運転中に、該内燃機関の出口排気における空燃比(A/F)を変動させることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】即ち、本発明の排気ガス浄化システムは、排気ガス流路の上流側に、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が200℃以下のときに窒素酸化物を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、その触媒の下流側に、上記炭素粒子を捕捉し、かつ炭化水素類、一酸化炭素及び一酸化窒素を酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成ることを特徴とする。

【0017】また、本発明の排気ガス浄化システムの好適形態は、上記フロースルー型モノリス触媒が、比表面積が250m<sup>2</sup>/g以上かつ平均細孔径が1～10nmの耐火性無機酸化物に、白金を含有させて成るハニカム状触媒であることを特徴とする。

【0018】更に、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記フロースルー型モノリス触媒が、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化するSO<sub>2</sub>吸着酸化部位と排気ガス温度が200℃以下のときに窒素酸化物を吸着するNO<sub>x</sub>吸着部位とを有し、該SO<sub>2</sub>吸着酸化部位を該NO<sub>x</sub>吸着部位の上流側に配設して成ることを特徴とする。

【0019】更にまた、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記フィルター触媒が、繊維状耐火性無機化合物を有し、該繊維状耐火性無機化合物が白金を含有することを特徴とする。

【0020】また、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記フィルター触媒が、白金を含む触媒成分をフィルターに担持して成ることを特徴とする。

【0021】更に、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記フロースルー型モノリス触媒の下流側に、炭化水素類を吸着するHC吸着触媒部位を配設して成ることを特徴とする。

【0022】更にまた、本発明の排気浄化方法は、上記排気ガス浄化システムを用いた排気浄化方法であって、内燃機関の運転中に、該内燃機関の出口近傍の排気ガスの空燃比A/Fを変動させることを特徴とする。

【0023】また、本発明の排気浄化方法の好適形態

は、内燃機関への吸入空気量、燃料噴射タイミング、排気還流率、燃料噴射量、噴射圧力を調整して、排気ガスの空燃比A/Fを14.7未満にするとともに、上記NO<sub>x</sub>吸着部位の入口近傍の排気ガスの水素比率を全還元剤成分に対して0.7以上、排気ガスの温度を500℃以上に制御することを特徴とする。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお、「%」は、特記しないかぎり、質量百分率を示す。本発明の排気ガス浄化システムは、上述のように、排気ガス流路の上流側に、排気ガス中のSO<sub>2</sub>分を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が200℃以下のときにNO<sub>x</sub>を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、その触媒の下流側に、上記炭素粒子を捕捉し、かつHC類、CO及びNOを酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成る。

【0025】本発明の排気ガス浄化システムは、SO<sub>2</sub>分とドライスート分とを分離して処理することにより、量的に限られた排気ガス中のNO<sub>2</sub>を有効利用し、その利用率を高めて効果的にドライスート分を燃焼浄化できることを、本発明者らが見出したことに起因する。

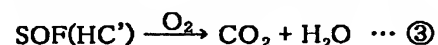
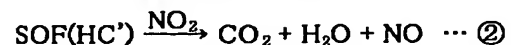
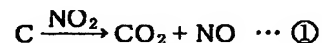
【0026】特に、ディーゼル排気中のPMの処理には、フィルターが不可欠であるが、このフィルターに捕捉されたPMの処理、即ちフィルター再生には強い酸化力を持つNO<sub>2</sub>の作用を活用するのが有利である。

【0027】上記PMには、SO<sub>2</sub>分、S分及びドライスートが含まれ、排気ガス中のNO<sub>2</sub>はSO<sub>2</sub>と反応しやすいので、SO<sub>2</sub>を優先的に酸化する。その後、NO<sub>2</sub>はNOに戻る。その結果、SO<sub>2</sub>よりも難燃性である、ドライスートが酸化されずに残ってしまう。即ち、ドライスートを燃焼させるには、酸化剤として、酸化力の強いNO<sub>2</sub>をもっぱら利用することが重要である。

【0028】従来のフィルター触媒においては、排気ガス浄化の際、さまざまな反応が起こっており、特に、SO<sub>2</sub>とドライスートについては、次式①～③

#### 【0029】

【化1】



【0030】で表される反応により、浄化される。上記式①及び②の反応では、NO<sub>2</sub>が消費され、上記式③の反応では、O<sub>2</sub>が消費される。また、SO<sub>2</sub>を浄化する反応である上記式②と③とでは、式②の反応が優勢である。従って、上記式②でNO<sub>2</sub>が優先的に消費されてしまい、NO<sub>2</sub>が減り、上記式①の反応が十分に起こらず、Cが燃焼しきれずに残って、フィルターが目詰まり

を起こす。

【0031】本発明の排気ガス浄化システムにおいては、SOF分とドライスト分とを分離し、上記式②の反応を抑えて、上記式③の反応によって主に $O_2$ でSOF分を浄化するので、 $NO_2$ の消費を抑えることができ、上記式①のドライストの燃焼における $NO_2$ 利用率を高めて、量的に限られた排気ガス中の $NO_2$ を有効に利用できる。

【0032】本発明の排気ガス浄化システムは、SOF分を酸化する部位、即ち上記フロースルー型モノリス触媒と、ドライストを燃焼するための部位、即ち上記フィルター触媒とから成り、排気ガス中に混在しているSOF分とドライストを分離して、処理する。即ち、上流側の触媒で、ドライストよりも燃焼しやすいSOFを燃焼させ、下流側の触媒のフィルター機能により、ドライストを捕捉・燃焼させる。

【0033】本発明は、排気ガス流路の上流側と下流側にそれぞれ別種の触媒を配置した点で、構成上は従来技術における連続再生式トラップや間欠燃焼トラップと同様であるが、本発明の排気ガス浄化システムにおいて上流側に配置される上記フロースルー型モノリス触媒は、SOF分を選択的に分離浄化する点で、従来技術とは異なる。上記フロースルー型モノリス触媒は、排気ガス中のSOF分の吸着に有利な細孔を有し、該触媒にSOF分が吸着されるが、ドライストは吸着されずに、該触媒を通過し、下流側に配設された上記フィルター触媒に流され、捕捉される。従って、上記フロースルー型モノリス触媒にドライストが堆積されるのを防止し、吸着SOF分を選択的に酸化浄化することができる。

【0034】また、上記触媒にドライストが堆積するのを防ぐには、上記フロースルー型モノリス触媒の触媒層には $10\mu m$ 程度の細孔を生じさせないことと、担体には開口率の比較的大きなフロースルー型のものを使用することも重要である。

【0035】また、上記フロースルー型モノリス触媒は、必ずしもNOを $NO_2$ に転化する能力は必要ではない。該触媒において、SOFを酸化する際に $NO_2$ をできるだけ消費せずに、 $O_2$ を酸化剤としてSOFを浄化処理し、下流側の上記フィルター触媒において、 $NO_2$ を酸化剤としてドライストを処理する。従って、本発明の排気ガス浄化システムによれば、燃えにくいドライストを効率よく燃焼させ、フィルター機能を維持させることができる。

【0036】上記フロースルー型モノリス触媒は、平均細孔径が $1\sim 10nm$ の耐火性無機酸化物（メソ多孔体）に、Ptを含有させて成るハニカム状触媒であることが好ましい。上記耐火性無機酸化物は、珪素（Si）、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）又はジルコニウム（Zr）及びこれらの任意の組み合わせに係る金属酸化物を含有することが好ましく、該耐火性無機酸化

物は、上記フロースルー触媒だけでなく、上記フィルター触媒にも用いられ、上記金属酸化物は、これら両触媒に使用される多孔質担体として適している。また、上記耐火性無機酸化物の平均細孔径が $1\sim 10nm$ である、SOF分を捕らえるのに有利であり、またPtを触媒成分として含有すると、該触媒上でSOF分を優先的に酸化することができる。

【0037】更に、触媒中にPtをよく分散させると、高効率でSOF分を酸化することができる。Ptをよく分散させるには、比表面積が $250m^2/g$ 以上の高表面積材料を用いることが好ましく、高表面積材料としては、例えば、メソポーラス材として知られているものが挙げられる。他には、粘土鉱物やゼオライトも挙げられ、これらも平均細孔径が $1\sim 10nm$ であり、かつメソポーラス材と同様にPtをよく分散させることができ、好適である。なお、上記粘土鉱物のうち、層状粘土鉱物は二次元構造であるため、比較的細孔容積を大きくすることが可能な膨潤性のものを用いると、効果的である。

【0038】上記膨潤性粘土鉱物としては、具体的には、モンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物が好ましい。また、上記ゼオライトとしては、MFI型ゼオライト、ゼオライト $\beta$ 、モルデナイト、USY又はフェリエライト及びこれらの任意の組み合わせに係るものを用いることができる。上記スメクタイト系粘土鉱物又は上記ゼオライトを単独で用いたり、複数のスメクタイト系粘土鉱物やゼオライトを混合して用いてもよいが、特に、SOF分を捕らえるのに有効なメソ孔を形成するには、混合して用いたほうが効果的である。なお、上記耐火性無機酸化物の平均細孔径は、 $1\sim 4nm$ であることがより好ましい。

【0039】また、上記フロースルー型モノリス触媒及び上記フィルター触媒は、セリウム（Ce）、ランタン（La）、ジルコニウム（Zr）、鉄（Fe）、マグネシウム（Mg）又はカリウム（K）及びこれらの任意の組み合わせに係る金属を含有することが好ましい。これらの金属を含有することによって、排気ガス温度が $200^\circ C$ 以下のような低排気温度条件のときでも、 $NO_x$ を吸着することができるので、SOF分やドライスト等のPMの燃焼効率を高めることができる。例えば、エンジン始動時のコールドで排出される $NO_x$ を、一時的に上記両触媒表面上に貯え、 $NO_2$ とドライストとの反応が開始される排気温度にまで昇温されたところで、 $NO_2$ を上記両触媒表面から放出し、ドライストを効果的に燃焼浄化することができる。

【0040】また、上記フロースルー型モノリス触媒を分割し、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化するSOF吸着酸化部位と排気ガス温度が $200^\circ C$ 以下のときに窒素酸化物を吸着する $NO_x$ 吸着部位とを設け、該SOF吸着酸化部位を該 $NO_x$ 吸着部位の上流側



に配設することが好適である。このときは、より一層高い浄化効率を実現できる。即ち、SOF分はNO<sub>x</sub>吸着部位にある触媒表面を覆ってしまうため、200℃以下の比較的低温条件で、NO<sub>x</sub>吸着部位がSOF分に接触しないようにすることが重要であり、SOF分を効率良く吸着できる材料を用いたSOF吸着酸化部位をNO<sub>x</sub>吸着部位の上流側に配置することが有効である。

【0041】また、本発明の触媒システムでは、内燃機関の出口排気における空気／燃料比率（以下、「空燃比A/F」という）を変動させることで、排気ガスの温度と還元剤量を制御することができ、これにより、特にNO<sub>x</sub>の浄化を促進できる。具体的には、排気ガスの空燃比A/Fが1.4未満であるときに、上記NO<sub>x</sub>吸着部位の入口近傍の排気ガスの水素比率を全還元剤成分に対して0.5以上となるように制御する水素比率制御手段を用いることが好適であり、極めて高効率に浄化が行える。なお、排気ガスのA/F制御は、例えば、コモンレールと一般的に呼ばれる蓄圧式噴射装置を備えるディーゼルエンジンでは、燃料噴射量、噴射時期、噴射圧力及び空気吸入量などを制御し、排気ガスへの未燃の炭化水素、CO、H<sub>2</sub>などの還元成分濃度を相対的に高めることで行うことができる。

【0042】また、200℃以下の低排温条件における排気浄化を促進するには、上記NO<sub>x</sub>吸着部位の入口近傍の排気ガスの水素比率を全還元剤成分に対して0.5以上にすることが好適である。即ち、かかる低排温条件では、HCやCOが吸着NO<sub>x</sub>を還元するより優先的に自身が触媒に吸着してしまい、十分なNO<sub>x</sub>還元速度が得られないことがあるが、H<sub>2</sub>は還元力が強く、該低温条件でも還元剤として有効に作用するので、H<sub>2</sub>濃度を維持しながらCOやHCを低減させ、高効率浄化が可能となる。なお、上記水素比率が0.5未満では、上記HC、COの吸着がより優勢となり、十分なNO<sub>x</sub>還元速度が得られなくなる。このような水素（H<sub>2</sub>）／還元剤比条件を作り出すには、エンジンの燃焼制御やNO<sub>x</sub>吸着材の上流側に排気調整用の特殊な触媒を配置することができる。具体的には、上記NO<sub>x</sub>吸着部位の排気上流側に上記水素比率制御手段として、白金（Pt）、パラジウム（Pd）又はロジウム（Rh）、又はこれらの任意の組合せに係る貴金属と、セリウムと（Ce）を含有するH<sub>2</sub>供給触媒を用いることができる。これより、排気ガス中のCOやHCを選択的に除去することができる。なお、現時点ではこのメカニズムは不明であるが、本発明者らは、該触媒が、酸素の残存した雰囲気中で、H<sub>2</sub>を殆ど消費することなく専らCOやHCを選択的に酸化することを見出した。具体的には、上記含有貴金属の60%以上をCeに担持することで著しい効果が発現すると考えられる。また、このようなH<sub>2</sub>供給触媒は、上記SOF吸着酸化部位と同一のモノリスハニカム担体上に配置してもよい。

【0043】また、排気ガス流路の下流側に配設する上記フィルター触媒は、フィルターにPtを含む触媒成分を担持させることや、繊維状耐火性無機化合物を有し、これにPtを含有させることにより、捕捉したドライスートの燃焼を効果的に促進でき、高い触媒再生効果を得ることができる。上記フィルター触媒内では、次式④

NO→NO<sub>2</sub>…④  
で表されるNO酸化反応と、上記式①で表されるNO<sub>2</sub>によるドライスートの酸化反応が繰り返し起こり、酸化剤としてのNO<sub>2</sub>の利用率が高められ、ドライスートを効率よく浄化することができる。また、上記フィルター触媒は、Ptを触媒として、HC、COやNO等の他の排気ガス成分も浄化する。

【0044】また、上記フィルター触媒は、上述のように、上記CeやLa等の金属と、上記SiやAl等の金属酸化物を含有することが好ましく、該金属酸化物の平均粒子径は、0.05μm以下のものであって、かつ該金属酸化物に上記Ptを担持することが好ましい。上記繊維状耐火性無機化合物へのPtの担持は、フィルターの目を閉塞させないでPM粒子と触媒成分との接触確率が高くなるように、例えば、平均粒径が、0.05μm以下の超微粉の酸化物をフィルターに塗布した後、Pt水溶液に含浸担持する等の方法によることが好ましい。なお、粒径の大きな金属酸化物を用いると、フィルターの外壁表面に担持され、フィルターの気孔が閉塞し、低PM捕集量で高圧力損失となり好ましくない。また、上記CeやLa等の金属及び上記SiやAl等の金属酸化物とPtとを組み合わせると、フィルターに堆積したPMを燃焼除去するときに優れた効果が発揮される。即ち、PM粒子は、Pt及び上記成分の中に分散捕集され、Pt成分との接触点で触媒燃焼効果により300℃程度の比較的低温条件でも酸化され得る。更に、空燃比A/F変動時の、特に還元成分の濃度が増える場合や昇温制御を行う場合は、上記触媒燃焼作用が核となって拡散的にPMの燃焼を促進し、速やかに再生が行われる。

【0045】なお、上記フィルター触媒は、セラミック繊維から成るフィルターを用いることが好ましい。具体的には、SiCやコーゼライトなどを用いて成るハニカム状モノリス構造物の貫通孔を交互に目詰したチェックカードハニカムフィルターや繊維状耐火性無機化合物を束ねて得られる織布又は不織布を円筒状、蛇腹状などに成形したものをを用いることができる。繊維タイプのフィルターは、圧力損失を抑えつつ、粒子の捕集効率も高いという利点があり、ガス接触面積が大きく、触媒成分を高分散担持しやすくなるので有利である。コーゼライト、ムライトやSiC等から成るセラミック焼結体やメタルフォームから成るフィルターは、目詰まりを起こしやすく、上記Pt等の触媒成分を担持させるには好ましくない。そこで、セラミック焼結体からなるフィルターに触媒成分を担持するにあたっては、特に、該酸化物の

超微粒子を用い、それをフィルター気孔内に十分に分散担持することが必要であり、真空吸引により気孔内に気泡が残らないような工夫が要求される。セラミック製チェッカーダハニカム型のフィルターは、比較的接触表面積が大きく、高捕集率で低圧損という優れた特性を備える。

【0046】更に、上記フィルター触媒は、上記セラミック繊維から成るフィルターのほかに、金属酸化物のファイバーをコイル状に巻いて、円筒形に成形したもの、ファイバーを織って適当な形状に成形したものなど、さまざまなものが考えられるが、使用空間に応じて適宜選択すればよい。なお、本発明はディーゼル排気ガスの浄化だけでなく、他の内燃機関の排気ガスの浄化にも使用することができる。

【0047】また、本発明では、上記フロースルー型モノリス触媒の下流側に、SOFを除く炭化水素(HC)類を吸着するHC吸着触媒部位を配設することが好適である。これより、特にエンジン始動時(いわゆる冷間時)のHCを効率よく除去することが可能となる。なお、HC吸着触媒部位は、上記フィルター触媒より排気上流側及び／又は上記フィルター触媒上に配設することができる。

【0048】更に、上記フィルター触媒は、2段以上に分割し直列に配置することができる。これより、PM捕集率を大幅に高めることができる。このような多段型のフィルター触媒においては、排気上流側に比較的濾過効率の低い繊維状耐火性無機化合物をフィルター状などで配置し、その下流側に耐火性無機化合物の焼結体を配置することが有効である。繊維状耐火性無機化合物に触媒成分を分散担持したフィルター触媒であれば、排気ガスの圧力でPM粒子が、触媒成分の担持された繊維の狭い隙間を、繊維を押し分けながら移動するため、PM粒子と触媒成分との接触確率が高まり、極めて有利である。

【0049】本発明の排気ガス浄化システムを長時間使うには、フィルターに堆積するPMを燃焼除去する、いわゆる再生処理、更には燃料中の残量硫黄分がNO<sub>x</sub>吸着材に蓄積することによる劣化を解除するための硫黄分脱着処理が必要になる。このため、本発明の排気浄化方法では、内燃機関(エンジンなど)の運転中に、該内燃機関の出口近傍の排気ガスの空燃比A/Fを変動させる。代表的には、排気ガスの空燃比A/F、NO<sub>x</sub>吸着部位の入口近傍の排気ガスの水素比率、及び排気ガスの温度を制御することが好適である。ここで、上記排気ガスのA/Fは、14.7未満に制御することがよく、例えば、上述したように、コモンレールを備えるディーゼルエンジンでは、内燃機関への吸入空気量、燃料噴射タイミング、排気還流(EGR)率、燃料噴射量、噴射圧力などを調整して、排気への未燃の炭化水素、CO、H<sub>2</sub>などの還元成分濃度を相対的に高めることで達成できる。14.7以上では、過剰に存在する酸素による炭化

水素、CO、H<sub>2</sub>などの還元成分の酸化が優勢となるため、硫黄分の吸着効果が低下することがある。このとき、還元剤中において比較的還元力の強いH<sub>2</sub>濃度の割合を高めると、NO<sub>x</sub>吸着材からの硫黄分の脱離が極めて容易になり、500℃程度の温度条件でもNO<sub>x</sub>吸着材の硫黄被毒解除(再生)処理が可能になる。具体的には、水素比率は全還元剤成分に対して0.7以上に制御することがよい。0.7未満では、硫黄分の効果が不十分となり、硫黄脱離促進効果が現れないことがある。

【0050】かかる水素比率の制御には、エンジンの燃焼制御やNO<sub>x</sub>吸着材の上流側に排気調整用の特殊な触媒を配置する方法などが例示できる。上記特殊な触媒としては、具体的には、上述のH<sub>2</sub>供給触媒と同仕様のもの(Pt、Pd、Rh及びCeなど)を有効に使用できる。但し、排気温度が500℃以上の場合には、H<sub>2</sub>濃度を相対的に高めるメカニズムが異なると推察できる。この場合は、排気ガス中のCOと水とのいわゆるCO水性ガスシフト反応により、COが消費されるとともにH<sub>2</sub>が生成されることが考えられる。このCO水性ガスシフト反応を促進する触媒として上記H<sub>2</sub>供給触媒は有効である。

【0051】また、かかるH<sub>2</sub>供給触媒上では、SOFを含む炭化水素類の触媒燃焼反応が起り、排気温度が高められる。これにより、排気下流のNO<sub>x</sub>吸着材(NO<sub>x</sub>吸着部位)、更にはフィルターやその近傍の温度が高められることで、上記NO<sub>x</sub>吸着材からの硫黄脱離が促進され、フィルター(フィルター触媒)上に堆積したPMの燃焼が促進され得る。フィルターに堆積したPMの燃焼は、上述した制御方法でフィルターの温度を高めた後、通常の運転モードに戻すだけで行うことができる。この際、排気中の酸素濃度が高められるので、燃焼が拡散し、PMは酸化浄化される。このような排温制御は、一定燃料消費量毎に行ったり、フィルターの圧力損失を検出し、ある既定値以上で行うことができる。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0053】(実施例1)

(1) SOF燃焼用フロースルー型モノリス触媒の製造  
硝酸ランタン水溶液とPt濃度が約4%のジニトロジアンミンPt水溶液を用い、含浸法によって比表面積約830m<sup>2</sup>/g、平均細孔径約3.2nmのポーラスシリカに、PtおよびLaをそれぞれ4.0%、1.0%担持した。得られた粉末を、ペーマイト粉末と3:1の重量比で混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを1%加え、水と混合し、直径7mmのアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで60分間粉砕してスラリーを得た。該スラリーを1平方インチ当たり300セルの通気孔を有するコージェライトハニカム1.5Lにコーティ

ング、乾燥、焼成の過程を得て、SOF 燃焼除去用フローズルー型モノリス触媒 1 を形成した。混合粉末のハニカムへのコーティング量は  $75 \text{ g/L}$  であった。

【0054】(2) ファイバー製フィルター触媒の製造  
硝酸セリウム水溶液と Pt 濃度が約 4% のジニトロジアンミン Pt 水溶液の混合水溶液を用意し、比表面積が約  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が約  $0.03 \mu\text{m}$  の微粉アルミナを含浸した後、 $110^\circ\text{C}$  で 8 時間以上乾燥し、さらに  $500^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成して、該アルミナに対して Pt を約 1%、Ce を約 3.5% 含有する Pt/Ce・アルミナ粉末を得た。この Pt/Ce・アルミナ粉末に硝酸酸性アルミナゾルを 1.0% 加え、さらに水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 60 分間粉碎してスラリー液を得た。一方、シリカーアルミナーボリアの 3 成分からなるファイバー（平均径；約  $20 \mu\text{m}$ ）を用意し、これらファイバー表面上に上記スラリーを吹き付け法により、コーティングし、次いで乾燥、焼成工程を経て、触媒粉末粒子を固定した。ファイバー表面上への触媒塗布量は 35% であった。得られたファイバーをコイル状に巻いて円筒型フィルター触媒を形成した。該円筒型フィルター触媒は、内径 80 mm、長さ 270 mm であり、ファイバーの厚さは約 10 mm とした。以上のようにして得られた SOF 燃焼用フローズルー型モノリス触媒 1.5 L と円筒型フィルター触媒を前後に組み合わせて、本例の排気ガス浄化システム 1 とした。

【0055】（実施例 2）～（実施例 5）

実施例 1 の SOF 燃焼用フローズルー型モノリス触媒を製造する際、硝酸ランタン水溶液を、各実施例 2～5 において、それぞれ硝酸セリウム水溶液、硝酸鉄水溶液、硝酸マグネシウム水溶液、硝酸ジルコニウム水溶液とした以外は、同様の操作を繰り返し、排気ガス浄化システム 2～5 を得た。

【0056】（実施例 6）～（実施例 9）

実施例 1 のファイバー製フィルター触媒を製造する際、硝酸セリウム水溶液を、各実施例 6～9 において、硝酸ランタン水溶液、硝酸鉄水溶液、硝酸マグネシウム水溶液、硝酸カリウム水溶液とした以外は、同様の操作を繰り返し、各例の排気ガス浄化システム 6～9 を得た。

【0057】（実施例 10）～（実施例 12）

実施例 1 の SOF 燃焼用フローズルー型モノリス触媒を製造する際、比表面積約  $830 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $3.2 \text{ nm}$  のポーラスシリカを、比表面積約  $420 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $5.5 \text{ nm}$  のモンモリロナイト、比表面積約  $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $7.8 \text{ nm}$  のヘクトライト、比表面積約  $480 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $2.8 \text{ nm}$  のゼオライト  $\beta$  とした以外は、同様の操作を繰り返し、各例の排気ガス浄化システム 10～12 を得た。

【0058】（実施例 13）

(1) SOF 吸着酸化用フローズルー型触媒の製造  
硝酸ランタン水溶液と Pt 濃度が約 4% のジニトロジアンミン Pt 水溶液を用い、含浸法によって比表面積約  $830 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $3.2 \text{ nm}$  のポーラスシリカに、Pt および La をそれぞれ 4.0%、1.0% 担持した。得られた粉末を、ペーマイト粉末と 3:1 の重量比で混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを 1% 加え、水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 60 分間粉碎してスラリー液を得た。該スラリーを 1 平方インチ当たり 400 セルの通気孔を有するコーゼライトハニカム 0.8 L にコーティングし、乾燥、焼成の過程を得て、SOF 燃焼除去用フローズルー型触媒 1 を形成した。混合粉末のハニカムへのコーティング量は約  $100 \text{ g/L}$  であった。

【0059】（2）NO<sub>x</sub> 吸着フローズルー型触媒の製造

硝酸ランタン水溶液と Pt 濃度が約 4% のジニトロジアンミン Pt 水溶液および Rh 濃度が約 3% の硝酸ロジウム水溶液を用い、含浸法によって比表面積約  $220 \text{ m}^2/\text{g}$  の活性アルミナに、Pt および Rh をそれぞれ 4.0%、0.8% 担持した。得られた粉末を、ペーマイト粉末と 3:1 の重量比で混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを 1% 加え、水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 60 分間粉碎してスラリー液を得た。該スラリーを 1 平方インチ当たり 400 セルの通気孔を有するコーゼライトハニカム 1.2 L にコーティングし、乾燥、焼成の過程を経て、ハニカム触媒を得た。得られた触媒を酢酸バリウム溶液に、含浸し、乾燥、焼成の工程を経て、ハニカム型 NO<sub>x</sub> 吸着触媒を形成した。混合粉末のハニカムへのコーティング量は約  $150 \text{ g/L}$  であった。

【0060】（3）コーゼライトハニカム型フィルター触媒の製造

比表面積が約  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が約  $0.03 \mu\text{m}$  の微粉アルミナを分散したスラリー状水溶液を準備し、1 平方インチ当たり約 300 セルの通気孔を交互に目詰めたコーゼライト製のチェツカードハニカム型フィルター 1.7 L にコーティングし、真空吸引して、フィルター気孔内に該微粉アルミナを分散担持した後、乾燥、焼成の過程を経て、フィルター気孔内壁に微粉アルミナを固定した。一方、硝酸セリウム水溶液と Pt 濃度が約 4% のジニトロジアンミン Pt 水溶液の混合水溶液を用意し、そこに、上記フィルターを漬して Pt と Ce をフィルター壁内アルミナ上に吸着担持させ、コーゼライトハニカム型フィルター触媒を得た。以上のように得られた SOF 燃焼用フローズルー型触媒 0.8 L と NO<sub>x</sub> 吸着フローズルー型触媒 1.2 L およびコーゼライトハニカム型フィルター触媒 1.7 L を直列に組み合わせて、排気ガス浄化システム 13 を得た。

【0061】（実施例 14）

### (1) H<sub>2</sub> 供給触媒の製造

酸化ランタンを Pt 濃度が約 4% のジニトロジアンミン Pt 水溶液に含浸させ、乾燥、焼成の工程を経て、Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒粉を得た。これに、比表面積約 220 m<sup>2</sup>/g の活性アルミナ粉末およびペーマイト粉末を混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを 1% 加え、水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 60 分間粉碎してスラリー液を得た。該スラリーを 1 平方インチ当たり 600 セルの通気孔を有するコーゼライトハニカム 1.0 L にコーティングし、乾燥、焼成の過程を経て、ハニカム触媒を得た。混合粉末のハニカムへのコーティング量は約 150 g/L であった。一方、コーゼライトハニカム型フィルター 0.9 L に、実施例 13 と同様にして、超微粉アルミナと Pt および Ce を分散担持させ、直列に組み合わせて、コーゼライトハニカム型フィルター触媒を得た。以上のように得られた H<sub>2</sub> 供給触媒と SOF 燃焼用触媒、および実施例 13 で得た NO<sub>x</sub> 吸着触媒および上記コーゼライトハニカム型フィルター触媒 0.9 L を 2 個を直列に組み合わせて、排気ガス浄化システム 14 を得た。

### 【0062】(実施例 15)

#### (1) H<sub>2</sub> 供給/SOF 吸着酸化触媒の製造

酸化ランタンを Pt 濃度が約 4% のジニトロジアンミン Pt 水溶液に含浸させ、乾燥、焼成の工程を経て、Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒粉を得た。これに、比表面積約 220 m<sup>2</sup>/g の活性アルミナ粉末およびペーマイト粉末を混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを 1% 加え、水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 60 分間粉碎してスラリー液を得た。該スラリーを 1 平方インチ当たり 600 セルの通気孔を有するコーゼライトハニカム 1.5 L にコーティングし、乾燥、焼成の過程を経て、ハニカム触媒を得た。混合粉末のハニカムへのコーティング量は約 100 g/L であった。一方、硝酸ランタン水溶液と Pt 濃度が約 4% のジニトロジアンミン Pt 水溶液を用い、含浸法によって比表面積約 830 m<sup>2</sup>/g、平均細孔径約 3.2 nm のポーラスシリカに、Pt および La をそれぞれ 4.0%、1.0% 担持した。得られた粉末を、ペーマイト粉末と 3:1 の重量比で混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを 1% 加え、水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 60 分間粉碎してスラリー液を得た。該スラリーを上記ハニカム上にさらにコーティングし、乾燥、焼成の過程を経て、フロースルー型 H<sub>2</sub> 供給/SOF 吸着酸化触媒を形成した。SOF 吸着酸化触媒の混合粉末のハニカムへのコーティング量は約 100 g/L であった。以上のように得られた H<sub>2</sub> 供

給/SOF 燃焼用触媒と、実施例 13 で得られた NO<sub>x</sub> 吸着触媒および実施例 1 のフィルター触媒と実施例 14 のコーゼライトハニカム型フィルター触媒 0.9 L を直列に組み合わせて、排気ガス浄化システム 15 を得た。

【0063】(実施例 16) NO<sub>x</sub> 吸着触媒の後段に、HC 吸着触媒を配置した以外は、実施例 15 と同様の操作を繰り返し、排気ガス浄化システム 16 を得た。

【0064】(実施例 17) H<sub>2</sub> 供給触媒の製造において Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒粉に、混合する比表面積約 220 m<sup>2</sup>/g の活性アルミナ粉末を Pt が 2% 担持された活性アルミナに代えた以外は、実施例 14 と同様の操作を繰り返し、排気ガス浄化システム 17 を得た。

【0065】(比較例 1) 実施例 1 の SOF 燃焼用フロースルー型モノリス触媒の製造過程において、ポーラスシリカを比表面積が 120 m<sup>2</sup>/g、平均細孔径約 20 nm のシリカとした以外は同様の操作を繰り返し、本例の排気ガス浄化システム R1 を得た。

【0066】(比較例 2) 実施例 11 における比表面積約 280 m<sup>2</sup>/g、平均細孔径約 7.8 nm のヘクトライトを、比表面積約 180 m<sup>2</sup>/g、平均細孔径約 12 nm のポーラスアルミナとした以外は、同様の操作を繰り返し、本例の排気ガス浄化システム R2 を得た。

【0067】[排気ガス浄化システムの性能試験] コモンレールシステムを備えた 4 気筒 2.5 L の直噴型ディーゼルエンジンを備えたエンジンダイナモ装置を用いて、実施例になる排気ガス浄化システムの 5 成分 (NO<sub>x</sub>、HC、CO、PM(SOF+Soot)) の浄化性能を評価した。本評価装置では、該システム入口温度は、エンジンの負荷を変えることにより制御できるようになっている。本発明における排気ガス浄化システムの性能評価法としては、該システム入口温度を 250℃ で一定にして圧力損失および PM 低減率を評価する定常性能評価法と、該システム入口温度を 150℃ で 3 分保持した後 350℃ で 30 秒間保持するパターンを繰り返す過渡性能評価法を用いた。いずれの評価法においても、運転 40 秒間に 2 秒間の間隔で A/F=11.5 の排気条件になるように吸気絞り、ポスト噴射を行った。尚、本評価試験においてはスウェーデンクラス 1 軽油を燃料に用いた。

【0068】表 1 には、性能試験例の結果を示した。表中の圧力損失変化と NO<sub>x</sub>、HC、CO 及び PM の除去率の値は、試験 10 時間後の結果で示した。また、図 1～5 に、本発明に係る排気ガス浄化システムの構成の一例を示した。

### 【0069】

#### 【表 1】

| 実施例 | フィルタ触媒システムの構成       |                 |             |            | 定常性能評価               |          |          |          | 透過性能評価 |   |
|-----|---------------------|-----------------|-------------|------------|----------------------|----------|----------|----------|--------|---|
|     | フローシート型触媒担持成分       |                 |             | フィルタ担持触媒成分 | NOx除去率(%)            | HC除去率(%) | CO除去率(%) | PM除去率(%) |        |   |
|     |                     | SOP吸着材平均細孔径(nm) |             |            |                      |          |          |          |        |   |
| 1   | Pt/La・SiO2          |                 | 3.2         | Pt/Ce・SiO2 | 52                   | 73       | 90       | 75       | -4     |   |
| 2   | Pt/Ce・SiO2          |                 | 3.2         | Pt/Ce・SiO2 | 53                   | 72       | 89       | 80       | 4      |   |
| 3   | Pt/Fe・SiO2          |                 | 3.2         | Pt/Ce・SiO2 | 48                   | 72       | 93       | 77       | 0      |   |
| 4   | Pt/Mg・SiO2          |                 | 3.2         | Pt/Ce・SiO2 | 49                   | 72       | 92       | 72       | -8     |   |
| 5   | Pt/Zr・SiO2          |                 | 3.2         | Pt/Ce・SiO2 | 50                   | 70       | 89       | 78       | 1      |   |
| 6   | Pt/La・SiO2          |                 | 3.2         | Pt/La・SiO2 | 52                   | 72       | 90       | 72       | -5     |   |
| 7   | Pt/La・SiO2          |                 | 3.2         | Pt/Fe・SiO2 | 50                   | 70       | 90       | 74       | -4     |   |
| 8   | Pt/La・SiO2          |                 | 3.2         | Pt/Mg・SiO2 | 51                   | 69       | 92       | 74       | -5     |   |
| 9   | Pt/La・SiO2          |                 | 3.2         | Pt/K・SiO2  | 52                   | 71       | 90       | 78       | 0      |   |
| 10  | Pt/La・Mont          |                 | 5.5         | Pt/Ce・SiO2 | 53                   | 72       | 88       | 72       | -6     |   |
| 11  | Pt/La・Hect          |                 | 7.8         | Pt/Ce・SiO2 | 53                   | 69       | 88       | 80       | 5      |   |
| 12  | Pt/La・ZEO-β         |                 | 2.8         | Pt/Ce・SiO2 | 48                   | 78       | 90       | 80       | 4      |   |
| 13  | Pt/La・SiO2          |                 | Pt/Ba・Al2O3 | 2.8        | Pt/Fe・Al2O3          | 65       | 72       | 91       | 80     | 4 |
| 14  | Pt/Ce               | Pt/La・SiO2      | Pt/Ba・Al2O3 | 2.8        | Pt/Fe・Al2O3          | 71       | 74       | 90       | 80     | 4 |
| 15  | Pt/Ce<br>Pt/La・SiO2 |                 | Pt/Ba・Al2O3 | 2.8        | Pt/Fe・Al2O3          | 72       | 74       | 92       | 80     | 4 |
| 16  | Pt/Ce               | Pt/La・SiO2      | Pt/Ba・Al2O3 | 2.8        | ZEO-β<br>Pt/Fe・Al2O3 | 70       | 85       | 91       | 80     | 4 |
| 17  | Pt/Ce<br>Pt/Al2O3   | Pt/La・SiO2      | Pt/Ba・Al2O3 | 2.8        | Pt/Fe・Al2O3          | 67       | 70       | 92       | 80     | 4 |
| 比較例 |                     |                 |             |            |                      |          |          |          |        |   |
| R1  | Pt/SiO2             |                 | 20          | Pt/Ce・SiO2 | 32                   | 68       | 88       | 90       | 25     |   |
| R2  | Pt/La・Al2O3         |                 | 12          | Pt/Ce・SiO2 | 40                   | 65       | 85       | 86       | 14     |   |

【0070】上記表1より、本発明の範囲に属する実施例の排気ガス浄化システムでは、圧力損失の上昇を殆ど起こさずに、5成分を高い除去率で浄化していることが分かる。

#### 【0071】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、排気ガス中のSOF分とドライスト分とを分離し、ドライスト分を処理するNO<sub>2</sub>の利用率を高めること、濾過機能を有する構造体を設置し、内燃機関の運転中に、該内燃機関の出口排気における空燃比(A/F)を変動させることとしたため、200℃以下の低排温条件の頻度が高い排気条件下で、NO<sub>x</sub>、HC、CO及びPM(SOF、スト)の5つの成分を同時に、しかも高効率で浄化でき、かつ長時間に渡って高い浄化性能を維

持できる排気ガス浄化システム及び排気浄化方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排気ガス浄化システムの一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の排気ガス浄化システムの実施例を示す断面図である。

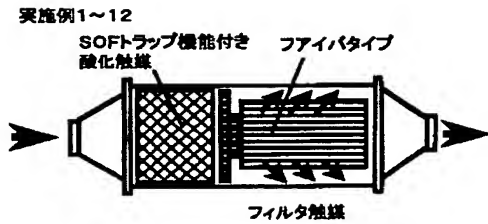
【図3】本発明の排気ガス浄化システムの実施例を示す断面図である。

【図4】本発明の排気ガス浄化システムの実施例を示す断面図である。

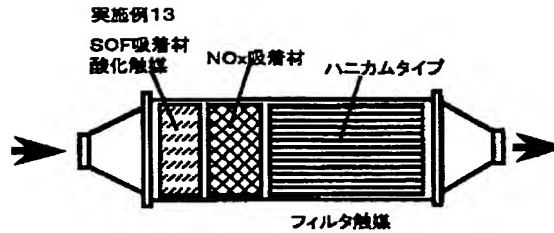
【図5】本発明の排気ガス浄化システムの実施例を示す断面図である。

【図 1】

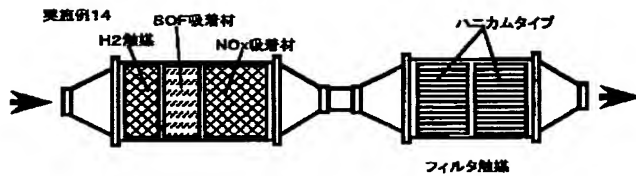
【図 2】



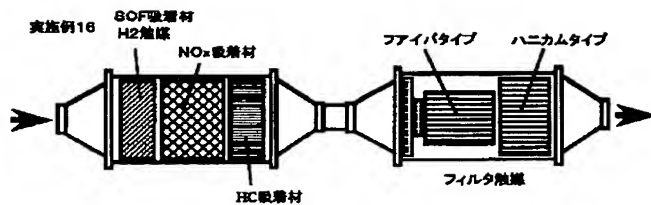
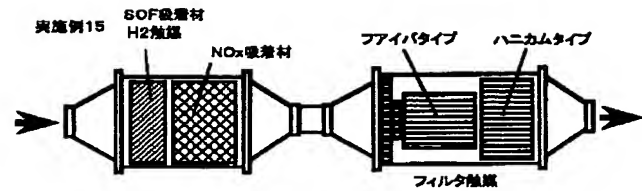
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 7 |       | 識別記号  | F I           | テーマコード' (参考) |
|-----------------|-------|-------|---------------|--------------|
| B 0 1 J         | 23/89 | Z A B | B 0 1 J 29/76 | A 4 G 0 6 9  |
|                 | 29/74 |       | 35/02         | E            |
|                 | 29/76 |       | 35/04         | 3 0 1 E      |
|                 | 35/02 |       | 35/10         | 3 0 1 F      |
|                 | 35/04 | 3 0 1 | F 0 1 N 3/02  | 3 0 1 A      |
|                 | 35/10 | 3 0 1 |               | 3 2 1 A      |
| F 0 1 N         | 3/02  | 3 0 1 | 3/22          | 3 2 1 N      |
|                 |       | 3 2 1 | 3/24          | B            |
|                 | 3/22  | 3 2 1 |               | E            |
|                 | 3/24  |       | 3/28          | 3 0 1 B      |
|                 |       |       |               | 3 0 1 C      |
|                 | 3/28  | 3 0 1 |               | 3 0 1 P      |
|                 |       |       | F 0 2 D 41/04 | 3 8 0 M      |
|                 |       |       | 41/14         | 3 1 0 C      |
| F 0 2 D         | 41/04 | 3 8 0 | B 0 1 D 53/36 | 1 0 3 C      |
|                 | 41/14 | 3 1 0 |               | 1 0 3 B      |
|                 |       |       | B 0 1 J 23/56 | 3 0 1 A      |

(72) 発明者 伊藤 淳二  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
 自動車株式会社内  
 (72) 発明者 上條 元久  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
 自動車株式会社内

F ターム (参考) 3G090 AA01 AA02 AA03 BA01 EA02  
 3G091 AA18 AB02 AB03 AB04 AB09  
 AB10 AB11 AB13 BA01 BA11  
 BA39 CB02 CB03 CB07 DA01  
 DA02 FB10 FB11 FB12 GA05  
 GA06 GB01W GB02W GB03W  
 GB04W GB06W GB07W GB09W  
 GB09X GB10W GB10X GB16W  
 GB17W GB17X HA08 HA15  
 HA19 HA20 HA22  
 3G301 HA02 HA13 JA21 JA24 JA25  
 JA26 LA01 LB12 MA01 MA11  
 MA18 MA28 ND01 NE01 NE06  
 NE11 NE12 NE13 NE14 NE15  
 PD02A PD02Z  
 4D019 AA01 BA05 BA06 BC07 CA01  
 CB04  
 4D048 AA06 AA13 AA14 AA18 AB01  
 AB05 AB07 BA01X BA03X  
 BA06X BA07Y BA08X BA09X  
 BA10Y BA11X BA14X BA15X  
 BA18X BA19X BA30X BA31Y  
 BA33Y BA36X BA41X BB02  
 BB05 BB14 BB17 CC32 CC36  
 CC46 DA01 DA03 DA06 DA08  
 DA20 EA04  
 4G069 AA03 AA11 AA12 BA01A  
 BA01B BA02A BA02B BA04A  
 BA07A BA07B BA10A BA10B  
 BA12A BA12B BB02A BB02B  
 BB04A BB04B BC03A BC03B  
 BC05A BC10A BC10B BC13A  
 BC13B BC42A BC42B BC43A  
 BC43B BC51A BC51B BC66A  
 BC66B BC71A BC72A BC75A  
 BC75B CA02 CA03 CA09  
 CA18 EA15 EA19 EA27 EB14Y  
 EC03X EC03Y EC04X EC04Y  
 EC05X EC05Y EC13X EC13Y  
 EC14X EC14Y EE08 EE09  
 ZA05A ZA06A ZA11A ZA13A  
 ZA19A ZA19B

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**